

N° D'ORDRE :

652

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Par M. D. NÉGRÉANO

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'ÉTHÉRIFICATION AU MOYEN DES CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 mars 1889, devant la Commission d'examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*
LIPPMANN, { *Examineurs.*
BOUTY, }

PARIS

GEORGES CARRÉ, LIBRAIRE-ÉDITEUR

DE L'ASSOCIATION AMICALE DES ÉLÈVES ET ANCIENS ÉLÈVES
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

Rue Saint-André-des-Arts, 58.

1889

N° D'ORDRE :

652

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Par M. D. NÉGRÉANO

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'ÉTHÉRIFICATION AU MOYEN DES CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 mars 1889, devant la Commission d'examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

LIPPMANN, }
BOUTY, } *Examineurs.*

PARIS

GEORGES CARRÉ, LIBRAIRE-ÉDITEUR

DE L'ASSOCIATION AMICALE DES ÉLÈVES ET ANCIENS ÉLÈVES
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
Rue Saint-André-des-Arts, 38.

1889

ACADÉMIE DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

MM.

DOYEN.....	HÉBERT, Professeur.....	Géologie.
PROFESSEURS HONORAIRES	{ PASTEUR. DUCHARTRE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	O. BONNET.....	Astronomie.
	DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
PROFESSEURS.....	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique physique et expé- rimentale.
	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabilités, Phy- sique mathématique.
	Yves DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
PROFESSEURS ADJOINTS....	{ WOLF.....	Physique céleste.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiolo- gie comparée.
	JOLY.....	Chimie.
SECRÉTAIRE.....	PHILIPPON.	

A

MONSIEUR LIPPMANN

MEMBRE DE L'INSTITUT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554031_0036

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE L'ÉTHÉRIFICATION

AU MOYEN

DES CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES

INTRODUCTION

Le travail que je vais exposer a pour objet l'application de la méthode électrométrique à la mesure des résistances de quelques corps organiques, et surtout à l'étude de la vitesse des réactions lentes effectuées entre les substances organiques.

J'ai choisi, comme type de ces réactions lentes, l'éthérification, en me limitant à l'action d'un acide organique sur un alcool primaire.

Ce travail comprendra trois chapitres :

1° La description de la méthode électrométrique employée dans la mesure des résistances, et de la disposition expérimentale adoptée en vue des mesures qu'on avait à effectuer ;

2° La mesure des résistances de quelques corps organiques ;

3° L'étude de la vitesse d'éthérification effectuée entre l'acide acétique et l'alcool éthylique. On s'est occupé de la variation de cette vitesse, quand on fait varier les masses des corps réagissants.

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPE DE LA MÉTHODE EMPLOYÉE DANS LES MESURES DE RÉSISTANCES ÉLECTRIQUES

La méthode que j'ai employée dans les mesures de résistances électriques des liquides est celle indiquée par M. Lippmann ⁽¹⁾, et que je rappelle brièvement.

Dans le circuit d'une pile P on intercale le liquide A, dont on veut mesurer la résistance électrique spécifique, et une résistance connue et fixe B, qui peut être une boîte de résistance, par exemple.

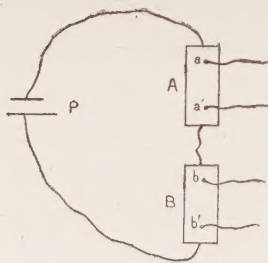


Fig. 1.

Faisant communiquer successivement, par des fils de dérivation, le liquide A et ensuite la résistance fixe B avec les deux pôles de l'électromètre capillaire de M. Lippmann, le rapport des

forces électromotrices, observées et mesurées à l'aide de l'électromètre, permettra de calculer la résistance du liquide.

Soit, en effet, x la résistance de la colonne liquide de longueur l et de section s , contenue entre les deux fils de dériva-

⁽¹⁾ LIPPMANN. *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. LXVIII, p. 193, 1876.

tion aa' , et r la résistance fixe comprise entre les deux autres fils de dérivation bb' . Si les différences de potentiel mesurées à l'électromètre sont e et e' , remarquant que l'intensité du courant qui traverse le circuit de la pile P est la même dans toute l'étendue du circuit, on pourra écrire les deux équations suivantes :

$$i = ex$$

$$i = e'r.$$

On déduit de la comparaison de ces deux équations

$$\frac{x}{r} = \frac{e'}{e},$$

qui permettra de calculer la résistance x de la colonne liquide comprise entre les fils de dérivation aa' .

Cette méthode est très commode dans le cas des liquides conducteurs. Le liquide est généralement contenu dans un tube cylindrique en verre, terminé par deux plaques métalliques de même section que celle du cylindre. Ces deux lames servent d'entrée et de sortie du courant. Deux ouvertures capillaires, pratiquées dans le tube, communiquent avec de petits entonnoirs contenant le même liquide que celui du tube. C'est dans ces petits entonnoirs que l'on introduit des électrodes impolarisables de Paalzow, formées d'une lame de zinc plongeant dans une dissolution concentrée de sulfate de zinc, et qui servent de prise de potentiel du courant traversant la portion liquide aa' .

Mais, si la méthode électrométrique est avantageuse dans le cas des liquides conducteurs, elle est la seule praticable pour les liquides isolants ou médiocrement conducteurs, dont les résistances spécifiques sont supérieures à 10^5 ohms.

En effet, une disposition souvent usitée, et qui a servi à un certain nombre de recherches effectuées principalement en Allemagne, est celle des courants alternatifs, due à Kohlrausch. Comme les électrodes servant de passage au courant à travers le liquide se polarisent par un courant continu et de même sens, et que cette polarisation dépend de toutes les circonstances de l'expérience, telles que la nature des électrodes, la nature et la concentration du liquide, l'intensité du courant, etc., Kohlrausch, pour éviter la polarisation, fait traverser le liquide par des courants alternatifs d'une très courte durée.

La méthode du pont de Wheastone est applicable à cette disposition, et la résistance liquide est comparée à la résistance fixe, à l'aide de l'électrodynamomètre, ou mieux à l'aide du téléphone.

Faisons cependant la remarque suivante. Si la méthode des courants alternatifs est applicable dans le cas des liquides conducteurs, elle doit être absolument écartée dans les déterminations des résistances des liquides isolants.

MM. Bouty et Foussereau ont montré que son application donne des résultats illusoires, dans le cas où l'on emploie de grandes résistances métalliques, indispensables dans la mesure des résistances très considérables, telles que celles des liquides non conducteurs.

DISPOSITION EXPÉRIMENTALE ADOPTÉE POUR LA MESURE DES RÉSISTANCES

Dans la disposition pratique que j'ai employée pour les mesures des résistances électriques, les différences de potentiel de

la résistance liquide et de la résistance fixe étaient mesurées par des forces électromotrices compensatrices, prises dans le circuit d'un élément Daniell.

Circuit primaire. — Le circuit primaire était formé d'un ou de plusieurs petits éléments Daniell, montés au zinc, sulfate de zinc, cuivre et sulfate de cuivre.

Le circuit de la pile P renfermait un tube en verre à

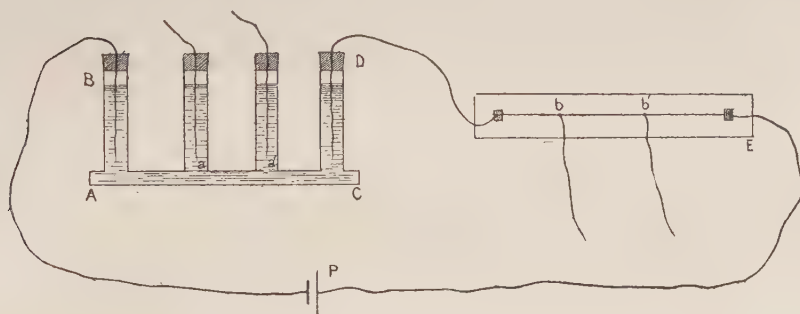


Fig. 2.

quatre branches contenant le liquide, et une résistance fixe E formée par un trait de graphite tracé sur de l'ébonite.

Le tube en verre à quatre branches, imaginé par M. Fous-sereau, et qui lui a servi dans ses recherches, m'a paru très avantageux dans ce genre d'expériences.

Il est formé d'un tube cylindrique horizontal et de quatre tubes perpendiculaires au premier, dont les deux extrêmes, AB et CD, servent d'entrée et de sortie au courant; les deux tubes intermédiaires a et a' servent à prendre les dérivations sur la colonne liquide.

Les deux tubes intermédiaires sont séparés du tube horizontal par de petits trous capillaires, ce qui permet d'avoir des prises de potentiel bien déterminées.

La distance des deux trous capillaires avait été mesurée au cathétomètre ; quant à la section du tube horizontal, elle avait été déterminée par plusieurs jaugages au mercure. Connaissant la section et la longueur de la portion du tube où l'on prenait les dérivations, on pouvait déduire de la résistance brute, comprise entre les points de dérivation, la résistance électrique spécifique du liquide.

Les électrodes qui servaient de passage au courant, de même que celles qui servaient de prises de potentiel, dans les deux tubes intermédiaires, étaient formées de larges lames de platine, enroulées sur elles-mêmes, et présentant une surface suffisamment considérable, de 1 à 3 centimètres carrés, suivant la surface d'immersion des lames de platine dans le liquide.

Comme les résistances liquides à mesurer étaient supérieures à 10^3 ohms, j'ai pris comme résistance auxiliaire celle de traits de graphite tracés sur une plaque d'ébonite. Le choix de la résistance auxiliaire m'a donné beaucoup de peine, soit à cause de sa variation continuelle, soit parce qu'elle n'était pas assez considérable en vue des mesures à faire.

Ainsi, dans les premiers temps, j'avais pris comme résistance auxiliaire celle d'une colonne liquide capillaire, d'une longueur plus ou moins grande, remplie d'eau distillée ou d'un autre liquide, et terminée par deux godets de grand diamètre, remplis du même liquide que celui de la colonne capillaire. Dans ces godets plongeaient les lames métalliques servant au passage du courant et celles qui avaient pour rôle la prise des dérivations. Mais j'ai été forcé de renoncer bien vite à leur emploi.

Outre que la résistance de la colonne liquide variait d'une

façon considérable par l'effet de la température, il y avait, en plus, des forces électromotrices locales, dues au contact des lames de platine avec le liquide des godets.

Les résistances liquides, prises comme résistances auxiliaires, étant écartées, j'ai essayé des résistances solides.

Je me suis servi, à cet effet, de la résistance d'un trait de graphite tracé sur du verre dépoli. En général, le graphite adhéraît assez bien à la surface du verre, et il n'y avait que le contact des pinces métalliques contre le verre qui n'était pas parfait, attendu que l'on ne pouvait serrer les pinces au delà d'une certaine limite.

J'ai observé que les résistances des traits de graphite sur le verre sont excessivement variables, car l'état hygroscopique du verre joue un grand rôle.

J'ai essayé sans résultat une série de verres dépolis, plus ou moins hygroscopiques, et tous m'ont donné des résistances variables.

J'ai essayé, en outre, d'une couche de vernis infiniment mince, déposée à la surface du verre ; cependant, les résultats obtenus ont été négatifs, et j'ai été forcé de renoncer à l'usage de semblables résistances.

Je me suis arrêté définitivement à l'emploi des résistances des traits de graphite tracés sur une plaque d'ébonite dont la surface, après avoir été bien nettoyée et lavée successivement à l'alcool et à la benzine, était exempte d'humidité et de substances étrangères. — Les résistances de ces traits de graphite étaient très variables dans les premiers instants, surtout à cause de l'adhérence imparfaite des grains très fins de graphite à la surface de l'ébonite. Après quelque temps, quand les grains non adhérents étaient détachés, la résistance du

trait de graphite était presque constante et très peu variable avec la température ou l'état hygrométrique de l'atmosphère.

Ce sont ces résistances auxiliaires que j'ai employées constamment dans mes recherches.

Aux extrémités du trait de graphite j'ai fixé deux pinces métalliques, destinées à relier le graphite avec les fils amenant le courant.

Comme, d'ailleurs, la sensibilité de la méthode s'accroît pour des résistances dont le rapport varie de 1 à 10, je me suis servi de résistances de graphite, variables comme ordre de grandeur, et comparables, par suite, aux résistances liquides que l'on veut mesurer. — A cet effet, transversalement au sens de la longueur du trait de graphite j'avais interposé, de distance en distance, de petits godets de gutta-percha, fixés sur la plaque d'ébonite et contenant du mercure, de façon que ce métal fût en contact avec le graphite.

Des fils métalliques plongés dans ces godets servaient de fils de dérivation de la résistance fixe. Malgré que ces résistances en graphite fussent presque constantes, j'avais soin de les comparer à une résistance métallique de 10^5 ohms, avant le commencement de chaque série d'expériences.

Circuit secondaire. On a vu que les forces électromotrices, destinées à compenser les différences de potentiel prises sur le liquide et la résistance fixe du circuit principal, étaient fournies par un circuit secondaire, dont voici la disposition.

Dans le circuit d'un élément Daniell P', de grande surface, et, par conséquent, de résistance intérieure négligeable, on avait interposé deux boîtes de résistances identiques entre elles, et de 10.000 ohms chacune.

Les fils de dérivation ee' sont attachés aux extrémités de

l'une des boîtes, A par exemple. Au commencement d'une expérience, toutes les clefs de la boîte A sont fermées, tandis que celles de la boîte B sont ouvertes. Dans ce cas, la résistance extérieure de la pile P' est de 10.000 ohms, et la force électromotrice comprise entre les points de dérivation est nulle.

Supposons que l'on transporte n clefs de la boîte A sur la boîte B ; la résistance extérieure à la pile P' sera toujours de 10.000 ohms, mais la force électromotrice comprise entre les points de dérivation est $\frac{n}{10.000}$.

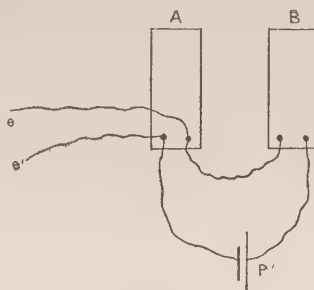


Fig. 3.

On voit que l'on possède un moyen facile et commode d'opposer à des forces électromotrices données des forces contre-électromotrices, prises sur un circuit secondaire.

Cette disposition ingénieuse de compensation des forces électromotrices est due à M. Bouty ⁽¹⁾.

Disposition des expériences

Le courant de la pile P, d'un ou de plusieurs éléments Daniell, traverse le liquide contenu dans le tube AD et la résistance de graphite tracé sur la plaque d'ébonite E.

Les fils conducteurs sont terminés en A et D, comme on l'a vu, par de larges lames de platine plongeant dans le liquide.

(1) BOUTY. *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. III, 1884.

Des électrodes analogues, en platine, en B et C, sont reliées à des fils conducteurs, aboutissant aux deux bornes d'un commutateur à bascule H. Des fils métalliques, plongés dans les godets à mercure F et G, permettent de prendre une dériva-

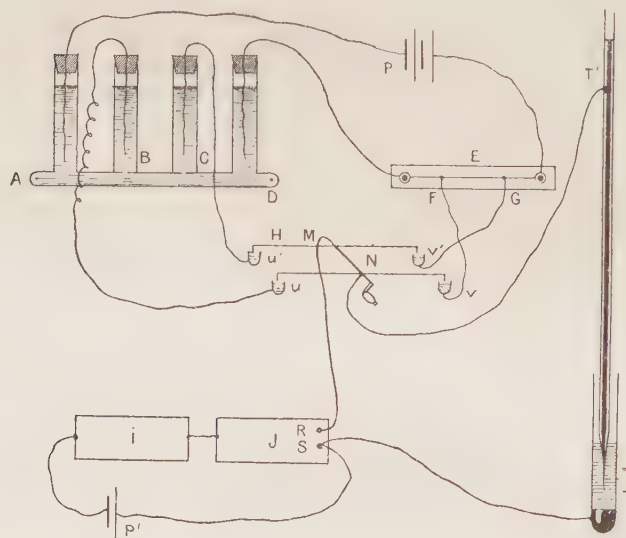


Fig. 4.

tion sur une résistance fixe ; les deux fils sont reliés aux deux autres bornes du commutateur.

Les forces électromotrices développées en BC et FG sont compensées par des dérivations prises en R et S sur la boîte de résistance J de 10.000 ohms, qui est traversée, de même que la boîte I, de 10.000 ohms, par le courant de la pile P' de faible résistance. On réunit, comme on le voit dans la figure, le fil aboutissant en S au pôle positif T de l'électromètre capillaire, et le fil R au commutateur en M. L'autre pôle T' de l'électromètre est réuni au commutateur en N.

A l'inspection de la figure on s'aperçoit que le courant

dérivé, pris sur la résistance *liquide*, parcourt l'électromètre dans le sens BuNT'T, et revient par T'TSRMu'C; le courant de la force électromotrice compensatrice traverse l'électromètre dans le sens STT', opposé au premier.

Même remarque pour la résistance fixe FG. Des commutateurs à mercure, placés dans le circuit de la pile P et de l'élément P', permettent d'inverser le courant dans les deux circuits.

Marche d'une expérience. Supposons que l'on ait introduit un liquide déterminé dans le tube AD (fig. précédente), en ayant soin de noter la température du liquide. Mettant les fils de dérivation BC en communication avec l'électromètre, au moyen du commutateur H, on mesure la force électromotrice de la colonne liquide, en transportant un certain nombre de clefs de la boîte J sur la boîte I.

On mesure de la même façon la résistance FG.

On remarque toutefois que les électrodes de platine ont une certaine différence de potentiel propre, déterminée par le contact des lames dans le liquide : de là la nécessité de tenir compte de cette force électromotrice accidentelle dans les mesures.

A cet effet, on dirige les expériences de la façon suivante.

Les circuits principal et secondaire étant disposés comme on le voit dans la figure, on mesure d'abord la force électromotrice déterminée par la résistance en graphite FG, puis celle de la colonne liquide BC, et l'on revient à la résistance en graphite.

On intervertit ensuite, par des commutateurs à mercure, le sens des courants dans les circuits P et P', et l'on fait les mêmes mesures que précédemment.

Soient :

i l'intensité du courant qui traverse le circuit primaire ;

r la résistance de la colonne liquide BC ;

e' la force électromotrice accidentelle existant entre les lames de platine de dérivation ;

r' la résistance en graphite, dont la valeur est connue numériquement en ohms ;

e la force électromotrice de la pile auxiliaire, qui contient dans son circuit une résistance toujours la même de 10.000 ohms.

Si l'on remarque que l'intensité du courant qui traverse le circuit primaire est la même dans tous les points de ce circuit, on pourra écrire, avant l'inversion du courant dans les deux piles,

$$(1) \quad ir + e' = \frac{e}{10.000} n$$

$$(2) \quad ir' = \frac{e}{10.000} n'$$

n et n' étant les nombres d'ohms représentés par le déplacement des clefs d'une boîte sur l'autre.

Après l'inversion du courant dans les deux circuits, notant par i' l'intensité du courant du circuit principal, on a

$$(3) \quad i'r - e' = \frac{e}{10.000} N$$

$$(4) \quad i'r' = \frac{e}{10.000} N'.$$

Comparant les équations (1) à (3) et (2) à (4), on obtient

$$(i + i') r = \frac{e}{10.000} (N + n)$$

$$(i + i') r' = \frac{e}{10.000} (N' + n').$$

Le rapport de ces deux équations conduit à l'équation finale

$$r = r' \frac{N + n}{N' + n'},$$

qui donne la résistance de la colonne liquide.

Si l'on veut avoir la résistance spécifique, on se servira de la relation

$$r = \rho \frac{l}{s},$$

où ρ est la résistance spécifique, l et s la longueur et la section de la colonne liquide.

CHAPITRE II

RÉSISTANCES ÉLECTRIQUES DE QUELQUES CORPS ORGANIQUES

Résistance électrique de l'acide acétique anhydre.

La détermination de la résistance électrique de l'acide acétique anhydre présente des difficultés spéciales qui tiennent aux faits suivants.

L'acide acétique se combinant à l'eau dans toutes les proportions, il suffit de la moindre trace d'eau pour altérer notablement sa résistance électrique.

Ainsi, la résistance de l'acide acétique anhydre, entre 15° et 63°,2, intervalle de température dans lequel on a effectué les mesures, est de plusieurs mégohms ; il suffit, toutefois, d'une petite quantité d'eau pour abaisser sa résistance à des chiffres inférieurs à un mégohm.

Une autre difficulté, dans ces mesures, provient de l'attaque des parois du vase qui contient le liquide.

Un échantillon d'acide acétique qui a séjourné pendant un temps plus ou moins long dans un flacon en verre, quoique hermétiquement fermé, devient moins résistant. Il est naturel d'admettre que cet accroissement de conductibilité tient à la nature du verre et à la température du milieu ambiant, qui facilitera l'attaque du vase, etc.

Pour éviter ce dernier inconvénient, j'ai employé des ballons en porcelaine, vernis à l'intérieur, pour contenir l'acide acétique et les corps indiqués dans ce travail, et dont j'ai mesuré les résistances électriques.

J'ai constaté qu'en me servant de ces récipients le liquide restait presque identique à lui-même, et que les résistances électriques du même échantillon, mesurées après un intervalle de temps assez considérable, conservaient des valeurs numériques très voisines.

L'acide acétique dont je me suis servi dans mes expériences avait été purifié d'abord par deux distillations fractionnées avec l'appareil Le Bel-Henninger (25 boules), et finalement par plusieurs cristallisations successives, avec égouttage des parties liquides. Je ne me suis arrêté que lorsque deux échantillons d'acide provenant de deux cristallisations successives eurent les mêmes résistances électriques.

Je transcris ici les résistances électriques de l'échantillon d'acide acétique obtenu de cette façon, et maintenu liquide au-dessous de 17° , par la surfusion. Il n'est pas inutile d'observer que, la variation des résistances des corps très peu conducteurs variant beaucoup avec la température, je me suis servi d'un thermomètre sensible, permettant d'apprécier le $1/10$ de degré. Les résistances étaient mesurées en observant les températures ascendantes du liquide. A cet effet, le tube en verre à 4 branches contenant le liquide dont on voulait mesurer la résistance plongeait par sa base horizontale, et les $3/4$ de la hauteur des tubes verticaux dans un grand cristalliseur rempli d'huile. Celui-ci était contenu dans un bain de sable qu'on chauffait à un bec circulaire dont on réglait la flamme à l'aide d'un régulateur à gaz. Il suffisait de chauffer

le bain pendant quelques minutes et d'attendre ensuite que sa température atteigne le maximum et reste sensiblement stationnaire. C'est à ce moment que l'on introduisait dans le bain d'huile le tube en verre, et l'on effectuait les mesures de résistances quelques minutes après, quand la température du liquide était bien celle du bain.

Résistances spécifiques de l'acide acétique.

TEMPÉRATURES	RÉSISTANCES SPÉCIFIQUES EN MÉGOHMS
15°	6 ^m ₀₀ ,466
17°,2	6 185
20°,1	5 915
23°,4	5 567
27°,0	5 219
31°,2	4 819
39°,5	4 231
43°,7	3 920
48°,8	3 656
55°,0	3 311
65°,2	2 877

Comme, pendant les mesures à température ascendante, on peut supposer que l'acide a attaqué les parois du tube, j'ai effectué quelques mesures sur le même liquide, en observant les températures descendantes. Les chiffres obtenus ne différaient pas sensiblement des précédents.

Il est avantageux, si l'on veut exprimer analytiquement la variation de la résistance avec la température, de faire usage de formules analogues à celles employées par MM. Bouty et Poincaré pour les résistances des sels fondus.

Ces formules donnent les conductibilités en fonction de la température.

Si l'on convient de considérer l'inverse d'un mégohm comme unité de conductibilité, la variation de la conductibilité de l'acide acétique sera représentée par la relation

$$c_t = c_{15} [1 + \alpha (t - 15) + \beta (t - 15)^2],$$

où $c_{15} = 0,1546$; $\alpha = 0,0189$ et $\beta = 0,00012$.

TEMPÉRATURES	CONDUCTIBILITÉ	CONDUCTIBILITÉ	DIFFÉRENCE
	CALCULÉE	TROUVÉE	
15°	0,1546	0,1546	0,0000
17°,2	0,1611	0,1617	— 0,0006
20°,1	0,1699	0,1682	+ 0,0017
23°,4	0,1804	0,1796	+ 0,0008
27°,0	0,1923	0,1916	+ 0,0007
31°,2	0,2063	0,2075	— 0,0007
39°,5	0,2373	0,2363	+ 0,0010
43°,7	0,2537	0,2551	— 0,0014
48°,8	0,2745	0,2735	+ 0,0010
55°,0	0,3012	0,3020	— 0,0008
65°,2	0,3480	0,3475	+ 0,0005

Résistance de l'acétate d'éthyle et de l'alcool amylique.

La résistance électrique d'un échantillon d'acétate d'éthyle, que j'ai employé dans l'étude préliminaire de l'éthérification, était de $2^m 496$ à la température de 19°,7.

Un autre échantillon d'acétate d'éthyle, purifié par une première distillation fractionnée, par des lavages à l'eau pour enlever l'alcool, puis par des distillations sur du chlorure de calcium sec, sur le chlorure de calcium fondu, et finalement

par une distillation fractionnée, présentait les résistances suivantes :

TEMPÉRATURES	RÉSISTANCES
10°	3 ^m _ω ,497
33°	3 280
50°	3 609

On voit que les résistances augmentent avec la température. Ce fait est dû probablement à la présence d'une petite quantité d'alcool dissoute dans l'acétate d'éthyle, qu'il est impossible d'enlever par des distillations successives.

Pour des mélanges effectués dans les proportions de 3 c. c. alcool et 17 c. c. acétate d'éthyle, on avait les chiffres suivants :

9°,2	4 ^m _ω ,423
36°,3	4 473
63°	4 549

Pour un mélange de 5 c. c. alcool et 15 c. c. acétate d'éthyle :

20°	4 ^m _ω ,255
51°	4 264.

Enfin, pour un mélange de 10 c. c. alcool et 10 c. c. acétate d'éthyle :

17°	4 ^m _ω ,279
28°,5	4 ,254
50°	4 ,479.

D'un autre côté, la résistance d'un échantillon d'acétate d'amyle diminuait avec la température :

10°	14 ^m _ω ,842
66°,5	12 ,575.

On peut en conclure que les résistances de l'alcool dissous dans l'acétate d'éthyle, dans certaines proportions, diminuent avec la température.

Des nombres exprimant la variation des résistances des mélanges d'acétate d'éthyle et d'alcool il résulte une conséquence sur laquelle il convient d'insister.

La loi des mélanges des conductibilités électriques, dans la forme que lui ont donnée MM. Bouty et Poincaré, est représentée par l'expression

$$\omega = \frac{pa + qb}{p + q},$$

où p et q représentent séparément les volumes moléculaires des substances de conductibilités électriques a et b , et ω la conductibilité du mélange.

Cette loi cesse d'être applicable pour les mélanges d'alcool et d'acétate d'éthyle.

Si l'on rapporte, effectivement, les résistances d'acétate d'éthyle et des mélanges d'alcool et d'acétate d'éthyle à 15°, calculées, par interpolation, au moyen des chiffres précédents, on a :

M É L A N G E S	RÉSISTANCES à 15° en MÉGOHMS
Acétate d'éthyle.	3 ^m ₀₀ , 215
3 c.c. alcool + 17 c.c. acétate	1 434
5 c.c. alcool + 15 c.c. acétate	1 253
10 c.c. alcool + 10 c.c. acétate	1 283

La loi des mélanges permettra d'écrire, en notant par x la

résistance inconnue de l'alcool,

$$\frac{3}{x} = \frac{20}{1,434} - \frac{17}{3,215}, \text{ d'où : } x = 0^{\text{m}},346.$$

$$\frac{5}{x} = \frac{20}{1,253} - \frac{15}{3,215}, \text{ d'où : } x = 0^{\text{m}},443.$$

$$\frac{10}{x} = \frac{20}{1,283} - \frac{10}{3,215}, \text{ d'où : } x = 0^{\text{m}},801.$$

On voit que les résistances de l'alcool, calculées à l'aide de la loi des mélanges, sont variables; d'ailleurs la résistance de l'alcool éthylique qui a servi à ces expériences était $3^{\text{m}},04$ à 15° .

On est donc en droit d'admettre que la loi des mélanges n'est pas applicable. On verra par la suite que le même fait existe pour les mélanges d'alcool et d'acide acétique.

Comme le poids moléculaire de l'acétate d'éthyle est 88, et que l'alcool amylique possède le même poids moléculaire, ce fait m'a suggéré l'idée de comparer les résistances de ces deux corps.

L'alcool amylique que j'avais à ma disposition était l'alcool amylique de fermentation, bouillant vers 132° . Voici les chiffres obtenus.

TEMPÉRATURES	RÉSISTANCES
18°	$8^{\text{m}},23$
20°,9	7 49
25°	6 82
30°	6 26
36°,2	5 80

Des mesures effectuées sur l'alcool amylique on peut déduire des conséquences assez intéressantes sur les résistances des alcools monoatomiques primaires.

Comme l'alcool amylique n'est pas soluble dans l'eau, et que, par suite, on n'a pas à craindre la formation des hydrates plus ou moins complexes, comme c'est le cas de l'alcool absolu et de l'eau (ce qui fait varier notablement la résistance de ce dernier alcool), on peut en déduire que les résistances des alcools primaires monoatomiques sont du même ordre de grandeur que la résistance de l'alcool amylique primaire. Cette conséquence est appuyée par ce fait que le maximum de résistance de l'alcool absolu, déterminé par M. Fousseureau, a été de $7^{\text{mm}},03$ à la température de 15° .

La variation de résistance de l'alcool amylique pourrait être représentée par la relation

$$ct = ct_0 [1 + \alpha (t - 18) - \beta (t - 18)^2],$$

où $\alpha = 0,03387$, $\beta = 0,000623$, $c_{t_0} = 0,1215$.

Le tableau suivant fait voir les différences entre les conductibilités trouvées et calculées.

TEMP.	COND. CALCULÉE	COND. TROUVÉE	DIFFÉRENCE
18°	0,1215	0,1215	+ 0,0000
20°,9	0,1327	0,1335	— 0,0008
25°	0,1465	0,1466	— 0,0001
30°	0,1599	0,1597	+ 0,0002
36°,2	0,1713	0,1724	— 0,0009

CHAPITRE III

L'ÉTHÉRIFICATION ÉTUDIÉE A L'AIDE DES CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES

Considérations générales.

Beaucoup de réactions effectuées entre des corps appartenant soit à la Chimie minérale, soit à la Chimie organique, ne sont que partielles.

Comme exemple d'une semblable réaction, je citerai l'action d'un acide organique libre sur un alcool primaire.

On pourrait résumer les circonstances accompagnant la formation des éthers, dans le cas où l'on considère un système homogène formé par un acide organique et un alcool primaire, par les deux faits suivants.

a) La combinaison s'effectue d'une manière lente, avec une vitesse dépendant des conditions dans lesquelles se trouve le mélange.

b) Si l'on considère un système homogène dans des conditions déterminées, il y a toujours une quantité fixe d'éther neutre formé, ce qui signifie qu'il existe pour des circonstances définies une limite à l'éthérification.

Les actions des acides sur les alcools ont été étudiées par divers savants. Ainsi, l'action des acides organiques sur les alcools primaires a été étudiée par M. Berthelot, qui a eu,

comme collaborateur, pour une partie de ses travaux, M. Péan de Saint-Gilles. MM. Berthelot et Villiers ont étudié aussi l'action des acides minéraux sur les alcools. Enfin, Menshutkin s'est occupé de l'éthérification dans le cas des alcools secondaires et tertiaires; il a traité aussi le cas des phénols.

Avant de passer à l'exposition de mes expériences, je crois nécessaire de résumer les résultats obtenus par M. Berthelot, relativement à l'éthérification d'un alcool primaire par un acide organique.

D'abord, M. Berthelot établit que, dans la réaction d'un acide sur un alcool, la combinaison n'est jamais totale, c'est-à-dire qu'il y a une limite fixe et définie à l'éthérification pour un mélange déterminé, et sensiblement indépendante de la température. Cette limite, qui, dans le cas du mélange d'un équivalent d'alcool et d'un équivalent d'acide acétique, atteint $2/3$ d'équivalent de chacun de ces corps, recule de plus en plus quand il y a un excès de l'un des corps réagissants. Ainsi, pour un mélange formé de 49 équivalents d'alcool et de 1 équivalent d'acide acétique, la limite d'éthérification est atteinte quand 0,93 d'équivalent d'acide acétique est éthérifié.

M. Berthelot étudie aussi la vitesse d'éthérification. Il trouve expérimentalement qu'elle dépend de la température. Une élévation de température accélère l'éthérification de l'alcool et de l'acide.

Dans le cas d'un équivalent d'alcool et d'acide acétique, M. Berthelot établit que la vitesse d'éthérification dépend des masses qui n'ont pas entré en combinaison. Partant de cette idée, il donne une relation hyperbolique entre le liquide altéré et le temps.

Étudiant ensuite des systèmes liquides où le nombre des équivalents, soit d'alcool, soit d'acide, étaient différents, il trouve que la vitesse est généralement plus prononcée que dans le cas où les équivalents des corps réagissants sont en nombre égal.

Tels sont les résultats obtenus par M. Berthelot dans le cas d'un alcool primaire et d'un acide organique.

Je vais montrer, dans la suite de ce travail, de quelle façon la mesure des résistances électriques m'a permis l'étude et la généralisation de la vitesse d'éthérification, c'est-à-dire l'application de l'électromètre à l'étude des réactions lentes de la Chimie organique, application qui a déjà été faite à l'étude des équilibres chimiques des substances minérales.

M. Bouty ⁽¹⁾, étudiant la conductibilité électrique des mélanges des sels neutres sans action chimique entre eux, tels que l'azotate de potassium et l'azotate de plomb, admet que leurs conductibilités s'ajoutent dans le cas où une quantité déterminée d'eau contient le même nombre de molécules salines de chacun de ces corps.

Partant de cette donnée, qui a été vérifiée par l'expérience, M. Bouty donne quelques exemples d'équilibre chimique, étudiés par des moyens électrométriques.

Ainsi, si l'on considère le mélange formé à équivalents égaux de sulfate de potassium et de sulfate de zinc, de résistances individuelles R et R', l'écart de la somme algébrique de leurs conductibilités

$$\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}$$

(1) BOUTY. Sur la conductibilité électrique des dissolutions salines de concentration moyenne. *Journal de physique*, 2^e série, t. VI, janvier 1887.

et de la conductibilité du mélange observée à l'électromètre, donne une indication de l'altération du système liquide, et, par suite, de la combinaison de ces deux sels.

On parvient même à mesurer cette altération. Dans un mélange plus complexe, formé de sulfate de zinc et d'azotate de potassium, qui, par leurs actions réciproques, donnent naissance en partie à du sulfate de potassium et en partie à du nitrate de zinc, M. Bouty, après avoir noté séparément les résistances du premier mélange des sels, ainsi que de celui qui résulterait d'une substitution totale de leurs bases, parvient à déterminer, à l'aide de la mesure de la résistance de la liqueur résultant de ces deux mélanges, la quantité de liquide altéré. De là un moyen de fixer les proportions de chacun de ces deux sels doubles dans le mélange.

Plus récemment, dans un mémoire intitulé « Application de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques », M. Bouty ⁽¹⁾ étudie de nombreux cas d'équilibres chimiques des substances minérales.

M. Foussereau, en appliquant la méthode électrométrique à l'étude des équilibres chimiques, étudie divers cas intéressants, tels que la décomposition lente des chlorures par l'eau, la décomposition réversible de divers sels par l'eau, etc. ⁽²⁾.

L'étude des équilibres chimiques des corps organiques présente un intérêt spécial. Les actions effectuées entre pareils corps sont beaucoup plus lentes que celles qui s'accom-

(1) BOUTY. Application de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques. *Annales de Physique et de Chimie*, mai 1888.

(2) M. Foussereau, en qui j'ai trouvé le plus aimable des collègues, a bien voulu me faire profiter de la haute compétence qu'il a acquise sur la mesure des grandes résistances. Je suis heureux de lui en témoigner ici tous mes remerciements.

plissent entre des substances minérales, ce qui permet d'étudier facilement un phénomène physique, *la vitesse de la réaction.*

L'idée et le but essentiel de ce travail est la mesure de la vitesse des réactions lentes au moyen des conductibilités électriques. Comme exemple de réaction lente, on a choisi l'éthérification.

Étude préalable de l'éthérification. J'exposerai d'abord les expériences préalables que j'ai faites, et qui prouvent la possibilité d'étudier l'éthérification au moyen des conductibilités électriques.

Le système liquide sur lequel j'ai fait cette étude était un mélange à équivalents égaux d'alcool absolu et d'acide acétique.

J'ai préféré opérer sur ce système, puisque le mélange est constamment homogène et tel que les corps qui forment le système initial et ceux qui se forment ensuite par leurs actions mutuelles puissent se dissoudre réciproquement les uns dans les autres. J'ai évité de cette façon les cas où l'un des corps réagissants pouvait se séparer de la masse totale par volatilité ou par insolubilité.

Il est évident que, dans le cas de volatilité de l'un des corps, on n'aurait plus les mêmes masses en présence. Si l'un des composants est insoluble ou partiellement soluble, la détermination des résistances électriques devient incertaine, par suite de la formation de couches de liquide, de densité différente, et dont les constitutions varient selon qu'on les prend dans les différentes portions de liquide.

Les mélanges étaient maintenus dans des tubes en porcelaine. Immédiatement après la formation du mélange, on en

séparait une portion dont on mesurait la résistance électrique. Le reste du liquide contenu dans le tube en porcelaine était porté dans un bain d'huile dont la température était maintenue constante durant tout l'intervalle de chauffe.

Quand on voulait examiner l'altération du liquide, on refroidissait rapidement le tube, et on mesurait la résistance du liquide.

Les températures auxquelles on a porté les masses liquides ont été toujours inférieures à celles des points d'ébullition des corps qu'on mélangeait ou qui s'y formaient.

Je rapportais les résistances électriques à une température constante, en les effectuant, si la chose était nécessaire, à des températures successivement inférieures ou supérieures à celle-là, et calculant par interpolation la résistance électrique, à la température cherchée.

Effectuant un mélange d'alcool absolu et d'acide acétique dans le rapport de leurs équivalents (60 parties acide acétique cristallisable et 46 parties alcool absolu), j'ai constaté les faits suivants.

a) Diminution de la résistance électrique par suite du maintien du liquide à une température constante.

Ainsi, la résistance spécifique du mélange, mesurée immédiatement après sa formation, était de 480130 ohms, à 18°.

Maintenant le liquide pendant une demi-heure à la température de 65°, sa résistance, rapportée à 18°, devenait 451230 ohms.

Après neuf heures de chauffe, à 65°, la résistance continuait à diminuer et atteignait 282200 ohms.

Le même échantillon de résistance initiale, 480130 ohms,

étant chauffé pendant une heure à 75° , sa résistance à 18° était de 359800 ohms.

Maintenu pendant deux heures à 75° , la résistance devenait 341800 ohms. Enfin, après huit heures de chauffe, la résistance se réduisait à 229290 ohms.

b) La diminution de la résistance électrique du système liquide, très prononcée dans les premiers instants, décroît à mesure que l'on continue à maintenir le liquide à la même température.

Si l'on se rapporte à l'échantillon précédent, maintenu à 65° , la résistance diminuerait, dans les premières 75 minutes, d'environ 67000 ohms; dans les 60 minutes suivantes, la différence des résistances extrêmes se réduisait à 36000 ohms, presque la moitié de la précédente. Enfin, le liquide, chauffé pendant neuf heures, présentait une résistance de 282200 ohms; si l'on continuait à le chauffer encore pendant trois heures, la résistance diminuait seulement de 24000 ohms.

Le même fait s'accroît avec l'échantillon que l'on a porté à 75° . La résistance qui diminuait, dans les premières 60 minutes, de 120000 ohms, ne diminuait plus que de 60000 environ, dans les 60 minutes suivantes. Après huit heures de chauffe, si l'on continuait à maintenir le liquide à 75° , la résistance, après les quatre heures suivantes, diminuait de 21000 ohms.

c) Pour le même échantillon, la diminution de résistance, soit quand on commence à chauffer le liquide, soit après quelque temps de chauffe, est d'autant plus prononcée que le liquide est porté à une température plus haute.

Il suffit d'examiner les chiffres ci-dessus indiqués pour s'assurer de la réalité du fait.

Résistance du système liquide altéré. — Les mêmes phénomènes doivent s'observer quand le mélange a subi une certaine altération.

J'indique quelques expériences qui confirment les faits avancés.

a) Effectuant un mélange d'alcool et d'acide acétique et de leurs produits de décomposition, dans les proportions de

$\frac{7}{9}$ d'éq. d'alcool absolu,

$\frac{7}{9}$ d'éq. d'acide acétique,

$\frac{2}{9}$ d'éq. d'éther acétique,

$\frac{2}{9}$ d'éq. d'eau,

la résistance spécifique initiale, déterminée à 18°, était de 97180 ohms.

Le liquide étant abandonné ensuite à la température ordinaire, environ 18° en moyenne, pendant vingt-trois heures, sa résistance se réduisait à 93950 ohms.

Ce dernier liquide étant maintenu à 70°, pendant trois heures et demie, sa résistance devenait 90950 ohms.

Ceci revient à une diminution de 140 ohms à peu près, par heure, du liquide laissé à la température ordinaire, et de 860 ohms par heure, si le liquide est maintenu à 70°. On voit que cette dernière diminution est quatre fois plus grande que la précédente.

b) Un autre mélange, formé par l'alcool et l'acide acétique, en proportion un peu inférieure à 5/9 d'équivalent, et le reste

d'acétate d'éthyle et d'eau, présentait comme résistance initiale, à 18°, 55845 ohms.

Séparant le liquide en deux portions, on a maintenu la première pendant quatre heures à la température de 70°. Sa résistance est devenue 53880 ohms, ce qui accusait une diminution d'environ 500 ohms par heure.

L'autre portion a été chauffée pendant le même intervalle à 75°. Sa résistance est devenue, après quatre heures de chauffe, 52,560 ohms : d'où une diminution de 570 ohms par heure. En comparant ces chiffres, on s'aperçoit que la diminution de la résistance croît avec la température.

De ces données on peut tirer une conclusion, quant à la vitesse de l'éthérification.

Si l'on compare la marche des résistances électriques du mélange d'alcool et d'acide acétique, diminuant à mesure que l'on maintient le liquide à la même température, cette diminution étant en outre d'autant plus sensible que la température du mélange est plus élevée, à la marche de l'éthérification dans laquelle le mélange s'altère dans les mêmes conditions, on conçoit la possibilité d'étudier la vitesse d'éthérification à l'aide des conductibilités électriques.

Limite dans l'éthérification. — Dans le cas où l'éthérification se produit entre des équivalents égaux d'alcool et d'acide acétique, M. Berthelot a montré que la réaction continue jusqu'à ce que 2/3 d'équivalent d'alcool ou d'acide acétique se transforment en acétate d'éthyle et eau. M. Berthelot a montré, en outre, que cette limite est sensiblement indépendante de la température.

Comme la limite est atteinte, si l'on maintient le mélange à 100°, après cent cinquante à deux cents heures, et comme

je chauffais les mélanges à des températures constamment inférieures aux points d'ébullition de l'alcool et de l'acide acétique, j'ai préféré opérer, quant à la limite, de la façon suivante.

Au lieu d'opérer sur un mélange à équivalents égaux d'alcool et d'acide, maintenu à 75°, pendant un temps très long, je suis parti d'un mélange fait dans les proportions de

$$\frac{3}{9} \text{ d'éq. d'alcool,}$$

$$\frac{3}{9} \text{ d'éq. d'acide acétique,}$$

$$\frac{6}{9} \text{ d'éq d'acétate d'éthyle,}$$

$$\frac{6}{9} \text{ d'éq. d'eau.}$$

Ce mélange représente le liquide modifié et ayant atteint la limite d'éthérification.

La résistance initiale, à 18°, présentée par ce mélange était de 35800 ohms.

Maintenu pendant 210 minutes à 65°, sa résistance était de 35780 ohms.

Si l'on continuait à le chauffer à 65°, après 120 minutes de chauffe on avait comme résistance 35810 ohms.

Le même liquide étant chauffé à 75°, pendant 5 heures, sa résistance était de 35835 ohms.

Dans les limites des erreurs d'expériences, on peut regarder ces chiffres comme identiques.

D'un autre côté, j'avais formé un mélange dans lequel le liquide n'était pas arrivé au même état d'altération finale que le précédent.

Pour un mélange d'altération de 4/9 d'équivalent d'alcool et d'acide, et de résistance 50110 ohms, après 10 heures de chauffe intermittente à 75°, la résistance se réduisait à 47900 ohms.

Pour un autre mélange dans lequel l'altération était plus prononcée, 5/9 d'équivalent, et de résistance 41910 ohms, après l'avoir chauffé, comme le liquide précédent, à 75°, la résistance se réduisait à 39700 ohms.

Les résistances continuant à décroître jusqu'à l'altération 2/3 d'équivalent d'alcool et d'acide, on peut en conclure que ces proportions du mélange représentent bien la limite de l'altération.

Relation entre l'altération du liquide et la résistance électrique.

On peut déterminer l'altération du liquide à un moment donné, en se servant des données numériques des résistances électriques.

La relation empirique qui lie les résistances à l'altération est

$$(1) \quad \alpha = K \frac{R_0 - R}{R},$$

où α est l'altération par rapport à un équivalent d'alcool ou d'acide, R_0 la résistance initiale du mélange, R la résistance à un moment donné, et K un coefficient de proportionnalité.

Pour vérifier la relation (1) j'ai fait, en premier lieu, des mélanges d'alcool et d'acide acétique, dans les proportions de leurs équivalents, et d'autres ensuite dans lesquels j'ai ajouté graduellement de l'acétate d'éthyle et de l'eau, de telle sorte que, si l'on représente par 1 l'équivalent total, 2/9 représentera, par exemple, la fraction d'équivalent d'acétate d'éthyle

et d'eau, et 7/9 le reste d'équivalent d'alcool et d'acide acétique. On conviendra de désigner l'altération comme égale à 2/9.

La résistance initiale du mélange formé par l'alcool et l'acide acétique étant 480130 ohms, le mélange formé de 2/9 d'équivalent d'acétate d'éthyle et d'eau, et 7/9 d'équivalent d'alcool et d'acide acétique, ayant pour résistance 97180 ohms, on calculera la valeur de K par la relation (1), en remplaçant α par 2/9 :

$$\frac{2}{9} = K \frac{480130 - 97180}{97180},$$

d'où

$$K = 0,056.$$

Dans le tableau qui suit on a inscrit les valeurs de K pour des mélanges représentant des degrés variables d'altération du liquide.

ALTÉRATION du LIQUIDE	RÉSISTANCES spécifiques EN OHMS (18°)	K
0	480130	
$\frac{2}{9}$	97180	0,056
$\frac{3}{9}$	68640	0,052
$\frac{4}{9}$	50110	0,053
$\frac{5}{9}$	41910	0,053
$\frac{6}{9}$	35800	0,053

On s'aperçoit, à l'inspection de ce tableau, que les valeurs de K , pour des degrés d'altération très avancés, sont sensiblement constantes, oscillant entre 0,053 et 0,056.

Remarque. L'acide acétique que j'ai employé dans ce travail préliminaire était un peu moins résistant que celui employé dans les expériences définitives.

L'acétate d'éthyle dont je m'étais servi pour étudier le progrès de l'éthérification avait, à $19^{\circ},7$, comme résistance spécifique moyenne $2^{\text{m}}\omega,5$ environ, résistance inférieure à celle indiquée dans le chapitre précédent. Enfin, l'eau employée avait comme résistance spécifique $0^{\text{m}}\omega,5$. Comme la résistance d'une bonne eau distillée, d'après les expériences de M. Fousereau, varie entre $0^{\text{m}}\omega,3$ et $0^{\text{m}}\omega,7$, et peut atteindre, d'après Kohlrausch, 3 mégohms, on peut en conclure que l'eau et l'acétate d'éthyle provenant de l'éthérification de l'alcool et de l'acide acétique ont des résistances supérieures à celles des corps dont je m'étais servi directement.

Il ressort donc de cette étude préliminaire la possibilité d'étudier l'éthérification par les conductibilités électriques, déterminant toutefois l'altération du liquide par le dosage de l'un des corps, par exemple de l'acide acétique.

Vitesse d'éthérification de l'alcool et de l'acide acétique pris dans le rapport de leurs équivalents.

Le mélange à équivalents égaux d'alcool et d'acide a été partagé en deux parties. J'ai laissé l'une à la température ordinaire, l'autre a été maintenue à la température constante de 65° .

Je déterminais les résistances R du liquide, après des inter-

valles connus, mesurant en même temps l'altération du mélange par le dosage de l'acide acétique, au moyen d'une dissolution titrée de potasse ou de baryte. Ceci me permettait de connaître la valeur du coefficient de proportionnalité K , dans la relation

$$\alpha = K \frac{R_0 - R}{R},$$

et, en outre, de vérifier l'invariabilité de ce coefficient.

J'indique dans les deux tableaux suivants l'altération du mélange à 15° (température ambiante du liquide) et à 65°. — Toutes les résistances électriques qui seront indiquées dans la suite sont rapportées à 15°.

Éthérification de 1 éq. alcool et de 1 éq. acide acétique,

Temp. 15°

$K = 0,417$

DURÉES en JOURS	RÉSISTANCES SPÉCIFIQUES (15°)	$\frac{R_0 - R}{R}$	ALTÉRATION : $\alpha = K \frac{R_0 - R}{R}$
0	0 ^m _ω ,498	0	0
4,13	0 438	0,1370	0,057
7,00	0 396	0,2575	0,109
11	0 352	0,4148	0,172
14	0 341	0,4574	0,1907
18	0 3207	0,5514	0,229
21	0 315	0,5809	0,242

Cette valeur de $K = 0,417$ diffère de 0,053 trouvé dans le travail préliminaire sur l'éthérification. Cette énorme différence tient à ce que, dans le premier cas, on déterminait K

par les progrès de l'éthérification, tandis que, dans le dernier, il était déterminé par des mélanges où l'on introduisait de l'acétate d'éthyle et de l'eau, et dont les résistances électriques étaient de beaucoup inférieures à celles qui se produisent dans l'éthérification.

Éthérification de 1 éq. alcool et de 1 éq. acide acétique.

Temp. 65°

$K = 0,417$

DURÉES complètes EN HEURES	RÉSISTANCES SPÉCIFIQUES (15°)	$\frac{R_0 - R}{R}$	ALTÉRATION : $\alpha = K \frac{R_0 - R}{R}$
0	0 ^m ₀₀ ,498	0	0
7,26	0 344	0,4476	0,1867
35,25	0 237	1,1012	0,4592
49,75	0 222	1,2423	0,5180
97,00	0 2127	1,3380	0,5579
137,50	0 2025	1,4532	0,6059
171,25	0 20236	1,4616	0,6095

A l'inspection des chiffres contenus dans ces tableaux on voit que l'altération, très prononcée dans les premiers instants, diminue avec le temps; en outre, l'altération s'effectue d'autant plus vite que la température à laquelle on maintient le liquide est plus haute. Ces résultats sont conformes à ceux trouvés précédemment.

Relation entre l'altération et le temps.

On peut se proposer de déterminer la forme de la courbe $f(\alpha, t, \theta)$ qui lie l'altération α au temps t , θ étant un paramètre variable représentant la température.

On remarque d'abord que la construction graphique des courbes d'altération, où l'on porte t en abscisses et

$$\alpha = K \frac{R_0 - R}{R}$$

en ordonnées, montre que le coefficient angulaire de la courbe décroît avec le temps. On en conclut que la vitesse de l'éthérification diminue à mesure que les masses réagissantes d'alcool et d'acide acétique décroissent.

Remarquons en outre qu'au moment où le mélange atteint sa limite d'altération l , la vitesse de la réaction est nulle.

On est conduit à poser, comme l'a déjà fait M. Berthelot, la relation

$$(1) \quad \frac{d\alpha}{dt} = A \left(1 - \frac{\alpha}{l}\right)^2,$$

où A est un coefficient dépendant de la température t .

Séparant les variables, on a, par intégration

$$\frac{l}{1 - \frac{\alpha}{l}} = At + C.$$

Déterminant la constante C par la condition que, pour $t = 0$, l'altération $\alpha = 0$, on obtient finalement

$$l \frac{\alpha}{l - \alpha} = At,$$

ou bien

$$(2) \quad \frac{\alpha}{l - \alpha} = Bt,$$

relation hyperbolique entre α et t .

Dans le cas de l'éthérification à équivalents égaux, la limite $l = 2/3$.

Il s'agit de contrôler la relation (2) par les données de l'expérience.

Pour l'éthérification à 15° on a

$$\frac{\alpha}{\frac{2}{3} - \alpha} = 0,027 t.$$

DURÉE EN JOURS	α CALCULÉE	α TROUVÉE	DIFFÉRENCE
0	0	0	0,000
4,13	0,070	0,057	+ 0,013
7	0,111	0,109	+ 0,002
11	0,159	0,172	— 0,013
14	0,191	0,191	+ 0,000
18	0,227	0,229	— 0,002
21	0,244	0,242	+ 0,002

La dernière colonne indique une légère accélération au commencement de l'éthérification.

En ce qui concerne l'éthérification à 65°, la relation (2) devient

$$\frac{\alpha}{\frac{2}{3} - \alpha} = 0,054 t,$$

t étant exprimé en heures.

DURÉE EN HEURES	α CALCULÉE	α TROUVÉE	DIFFÉRENCE
0	0	0	0,000
7,25	0,187	0,186	+ 0,001
35,25	0,436	0,459	— 0,013
49,75	0,484	0,518	— 0,034
97	0,558	0,557	+ 0,001
137	0,586	0,606	— 0,010
171,25	0,6001	0,6095	— 0,009

Cette relation hyperbolique exprime assez bien la vitesse de l'éthérification dans le cas des équivalents égaux.

L'éthérification considérée comme provenant de deux vitesses inverses. On peut employer d'autres relations entre α et t . Si l'on envisage la vitesse d'éthérification comme la résultante de deux vitesses contraires :

1° la première vitesse, tendant à transformer l'alcool et l'acide acétique en acétate d'éthyle et eau ;

2° une vitesse de destruction de l'acétate d'éthyle et de l'eau, tendant à régénérer l'acide et l'alcool, on peut écrire :

$$(4) \quad \frac{dx}{dt} = A_1 (1 - \alpha)^2 - A_2 x^2,$$

A_1 et A_2 étant deux paramètres.

Pour le liquide éthérifié complètement, $\alpha = t = \frac{2}{3}$, la relation (4) devient

$$A_1 \left(1 - \frac{2}{3}\right)^2 - A_2 \left(\frac{2}{3}\right)^2 = 0,$$

d'où

$$A_2 = \frac{A_1}{4}.$$

Remplaçant A_2 dans (4),

$$\frac{dx}{dt} = A_1 (1 - \alpha)^2 - \frac{A_1}{4} x^2,$$

ou bien

$$\frac{dx}{dt} = A_3 (3x^2 - 8x + 4).$$

L'intégration de cette dernière expression donne

$$\frac{1}{4} \operatorname{Log} \frac{\alpha - 2}{\alpha - 3} = A_3 t + C.$$

Pour $t = 0$, $\alpha = 0$ et $C = \frac{1}{4} \text{Log } 3$;

done
$$\frac{1}{4} \text{Log} \frac{\alpha - 2}{3\alpha - 2} = A_3 t.$$

Ou bien, passant des logarithmes népériens aux logarithmes vulgaires,

$$(5) \quad \text{Log. vulg.} \frac{\alpha - 2}{3\alpha - 2} = Bt.$$

Appliquons la relation (5) aux deux éthérifications précédentes.

Pour l'éthérification, à la température ordinaire, on a

$$\text{Log. vulg.} \frac{\alpha - 2}{3\alpha - 2} = 0,0074t,$$

t étant exprimé en jours.

DURÉE EN JOURS	α CALCULÉE	α TROUVÉE	DIFFÉRENCE
0	0	0	0,000
4,13	0,065	0,057	+ 0,008
7	0,106	0,109	— 0,003
11	0,157	0,172	— 0,015
14	0,189	0,191	— 0,002
18	0,233	0,229	+ 0,003
21	0,261	0,242	+ 0,019

On voit que l'accord entre la relation (5) et l'éthérification à la température ambiante est assez satisfaisant.

Dans le même ordre d'idées, l'éthérification à 65° serait re-

présentée par la relation

$$\text{Log vulg } \frac{\alpha - 2}{3\alpha - 2} = 0,0073t,$$

t étant exprimé en heures.

DURÉE EN HEURES	ALTÉRATION CALCULÉE	α TROUVÉE	DIFFÉRENCE
0	0	0	0,000
7,25	0,411	0,186	— 0,075
35,25	0,371	0,459	— 0,088
49,75	0,447	0,518	— 0,071
97,	0,577	0,557	+ 0,020
137,50	0,623	0,606	+ 0,017
171,25	0,643	0,6095	+ 0,033

Vitesse d'éthérification dans le cas où le nombre des équivalents d'acide est supérieur au nombre des équivalents d'alcool.

Il était intéressant de voir comment varie la vitesse de l'éthérification, dans le cas où l'on fait varier les masses des corps réagissants.

A cet effet, je me suis attaché, tout d'abord, à examiner la vitesse d'éthérification, quand le nombre des équivalents d'acide est supérieur à celui des équivalents d'alcool.

Vitesse d'éthérification du système formé de 2 équivalents acide et 1 équivalent alcool.

J'ai examiné les variations de résistance du mélange d'alcool et d'acide, formé dans les proportions indiquées, maintenu à la température ordinaire et à 65°.

Si R_0 est la résistance initiale du mélange, R la résistance

à un moment donné, α l'altération par rapport à 1 équivalent d'acide, en supposant, d'une façon générale, un mélange de n équivalents acide et 1 équivalent alcool, on a la relation empirique

$$(1) \quad \alpha = K \frac{R_0 - R}{R},$$

où K est une constante.

Si l'on considère les résistances des divers mélanges d'alcool et d'acide, on a les chiffres suivants.

MÉLANGES	RÉSISTANCES A 15°
Acide acétique.	6 ^m 466
1 éq. acide acétique + 1 éq. alc.	0 498
2 éq. acide + 1 éq. alc.	0 720
5 éq. acide + 1 éq. alc.	1 474
10 éq. acide + 1 éq. alc.	2 851.
1 éq. acide + 5 éq. alc.	0 477.

La loi des mélanges

$$x = \frac{pa + pb}{p + q},$$

où p et q sont les volumes moléculaires des substances de conductibilité électrique a et b , permettra d'écrire, dans le cas du mélange d'alcool et d'acide acétique, dont les volumes moléculaires sont sensiblement égaux, les relations suivantes, en désignant par x la résistance de l'alcool :

$$\frac{1}{x} = \frac{2}{0,498} - \frac{1}{6,466}, \text{ d'où : } x = 0^{\text{m}} 259,$$

$$\frac{1}{x} = \frac{3}{0,720} - \frac{2}{6,466}, \quad x = 0 \quad 259,$$

$$\frac{1}{x} = \frac{5}{1,474} - \frac{5}{6,466}, \quad x = 0 \quad 332,$$

$$\frac{1}{x} = \frac{11}{2,851} - \frac{10}{6,646}, \quad x = 0^{\text{m}}432,$$

$$\frac{5}{x} = \frac{6}{0,477} - \frac{1}{6,466}, \quad x = 0 \quad 403.$$

Les valeurs de x sont variables ; en outre, la résistance de l'alcool employé dans les expériences était de $3^{\text{m}}04$ à 15° . On peut donc affirmer que la loi des mélanges cesse d'être applicable dans ce cas.

On peut cependant connaître l'altération du liquide, à un moment donné, par la relation empirique (1). Des dosages nombreux de l'acide acétique contenu dans le mélange altéré permettaient de connaître l'altération du liquide, et, en outre de s'assurer de l'invariabilité de K .

Les deux tableaux qui suivent indiquent l'altération du mélange de 2 équivalents acide et 1 équivalent alcool à 15° et à 65° .

Ethérification de 2 éq. acide + 1 éq. alcool.
Temp. ordinaire. $K = 0,35$.

DURÉE EN HEURES	RÉSISTANCE EN MÉGOhms (15°)	$\frac{R_0 - R}{R}$	$\alpha = K \frac{R_0 - R}{R}$
0	0,720	0	0
24,5	0,693	0,0389	0,0136
50,0	0,678	0,0619	0,0226
110,0	0,639	0,1267	0,0444
170,5	0,603	0,1940	0,0719
222,5	0,573	0,2565	0,0898
317,0	0,5337	0,3490	0,1222
360,0	0,5181	0,3899	0,1365
559,0	0,4632	0,5550	0,1942
812,0	0,4060	0,7734	0,2706

Ethérification de 2 éq. acide + 1 éq. alcool.

Temp. 63°

K = 0,35

DURÉE EN HEURES	RÉSISTANCES	$\frac{R_0 - R}{R}$	$\alpha = 0,35 \frac{R_0 - R}{R}$
0	0 000,720	0	0
5	0 484	0,4871	0,1704
12,50	0 350	1,0571	0,3700
23,25	0 281	1,5622	0,5468
57,50	0 225	2,2000	0,7700
73	0 217	2,3133	0,8097
118	0 210	2,4285	0,8500
149	0 2089	2,4449	0,8557

On peut établir, comme on l'a déjà fait, une relation entre l'altération et le temps, considérant la vitesse d'éthérification comme la résultante de deux vitesses contraires. On aura donc

$$(1) \quad \frac{d\alpha}{dt} = A_1 (1 - \alpha) (2 - \alpha) - A_2 \alpha^2.$$

Sachant que la vitesse d'éthérification est nulle à la limite de l'altération, pour $\alpha = l = 0,858$, on aura

$$A_1 (1 - 0,858) (2 - 0,857) - A_2 (0,858)^2 = 0 ;$$

ce qui donne

$$(2) \quad A_2 = 0,22A_1.$$

La limite $l = 0,858$, et les autres limites d'éthérification, indiquées dans la suite du travail, sont tirées des expériences de M. Berthelot.

L'expression (1) intégrée, en tenant compte de (2), est

$$0,047 \operatorname{Log} \frac{\alpha - 2,987}{\alpha - 0,859} = A_1 t + C.$$

On détermine C par la condition que, pour $t = 0, \alpha = 0$.
Passant aux logarithmes vulgaires,

$$(3) \quad A_1 t = \operatorname{Log} \operatorname{vulg} \frac{0,287 (\alpha - 2,987)}{\alpha - 0,859}.$$

Comparons la relation (3) aux données de l'expérience.
L'éthérification, à la température ordinaire, est exprimée par la relation

$$\operatorname{Log} \operatorname{vulg} \frac{0,287 (2,987 - \alpha)}{0,858 - \alpha} = 0,00015 t,$$

t étant exprimé en heures.

DURÉE EN HEURES	ALTÉRATION CALCULÉE	ALTÉRATION TROUVÉE	DIFFÉRENCE
0	0,0000	0,0000	0,0000
24,5	0,0128	0,0136	— 0,0008
50,0	0,0231	0,0226	+ 0,0005
110,0	0,0455	0,0445	+ 0,0010
170,5	0,0700	0,0719	— 0,0019
222,5	0,0890	0,0898	— 0,0008
317,0	0,1211	0,1222	— 0,0011
360,0	0,1370	0,1365	+ 0,0005
559,0	0,1980	0,1942	+ 0,0038
812,0	0,2700	0,2706	— 0,0006

Pour l'éthérification à 65°, on a la relation :

$$\text{Log vulg } \frac{0,287(2,987 - \alpha)}{0,859 - \alpha} = 0,015 t.$$

DURÉE EN HEURES	ALTÉRATION CALCULÉE	ALTÉRATION TROUVÉE	DIFFÉRENCE
0	0 0000	0,0000	0,0000
5,0	0,1704	0,1720	— 0,0016
12,5	0,3719	0,3700	+ 0,0019
23,25	0,5460	0,5468	— 0,0008
57,5	0,7718	0,0770	+ 0,0018
75,0	0,8121	0,8097	+ 0,0024
149,0	0,8554	0,8557	+ 0,0003

L'inspection de ces tableaux montre que les formules coïncident avec les chiffres fournis par l'expérience.

Vitesse d'éthérification du système formé de 5 équivalents acide acétique et un équivalent alcool.

Le mélange de 5 équivalents acide acétique et 1 équivalent alcool a été maintenu à la température ordinaire et à 65°.

Les variations de résistance sont inscrites dans les deux tableaux suivants.

Éthérification : 5 équivalents acide + 1 équivalent alcool
Temp. ordinaire K = 0,486

DURÉE EN HEURES	RÉSISTANCES EN MEGHOMS	$\frac{R_0 - R}{R}$	$\alpha = K \frac{R_0 - R}{R}$
0	1mω,474	0	0
41	1mω,340	0,1000	0,0486
120	1mω,101	0,3387	0,1646
285	0mω,991	9,4874	0,2370
350	0 ,929	0,5866	0,2851
430	0 ,876	0,6826	0,3317

Éthérification : 5 équivalents acide + 1 équivalent alcool.

Temp. 65° K = 0,486.

DURÉE EN HEURES	RÉSISTANCES	$\frac{R_0 - R}{R}$	$\alpha = K \frac{R_0 - R}{R}$
0	1 ^m ₀₀ ,474	0	0
5	1 ^m ₀₀ ,066	0,3814	0,1853
20	0 ^m ₀₀ ,843	0,7485	0,3638
37	0 ,590	1,4983	0,7282
53	0 ,545	1,7046	0,8285
102	0 ,502	1,9362	0,9410
124	0 ,497	1,9658	0,9554

Si l'on envisage la vitesse d'éthérification comme la somme algébrique de deux vitesses contraires, la relation

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1 (1 - \alpha) (5 - \alpha) - A_2 \alpha^2,$$

où α est l'altération par rapport à 1 équivalent d'acide, et où l'on tient compte de α , atteignant sa limite pour $\alpha = l = 0,966$, on arrive à la relation

$$(1) \quad \text{Log vulg} \frac{0,4592 (6,068 - \alpha)}{0,966 - \alpha} = At.$$

C'est cette relation que nous allons comparer avec les chiffres fournis par les deux tableaux précédents.

L'éthérification, à la température ordinaire, est représentée par

$$\text{Log vulg} \frac{0,4592 (6,068 - \alpha)}{0,966 - \alpha} = 0,00037 t.$$

DURÉE EN HEURES	ALTÉRATION CALCULÉE	ALTÉRATION TROUVÉE	DIFFÉRENCE
0	0	0	0,0000
41	0,0406	0,0486	— 0,0080
120	0,1629	0,1646	— 0,0017
285	0,2379	0,2370	+ 0,0009
350	0,2824	0,2851	— 0,0027
430	0,3330	0,3317	+ 0,0017

L'éthérification à 65° est donnée par

$$\text{Log vulg } \frac{0,1592 (6,068 - \alpha)}{0,966 - \alpha} = 0,015t.$$

DURÉE EN HEURES	ALTÉRATION CALCULÉE	ALTÉRATION TROUVÉE	DIFFÉRENCE
0	0	0	0,0000
5	0,1770	0,1853	— 0,0183
20	0,3619	0,3638	— 0,0019
37	0,7292	0,7282	+ 0,0010
53	0,8322	0,8285	+ 0,0038
102	0,9419	0,9410	+ 0,0009
124	0,9547	0,9554	— 0,0006

Vitesse de l'éthérification dans le cas où le nombre des équivalents d'alcool est supérieur au nombre des équivalents d'acide.

On a examiné précédemment de quelle façon varie la vitesse de l'éthérification, si le système liquide est formé d'un nombre d'équivalents d'acide supérieur à celui d'alcool.

Il y avait intérêt à examiner la variation de la vitesse, dans

le cas où le système liquide contiendrait un excès d'équivalents d'alcool.

L'expérience a été effectuée sur un mélange de 5 équivalents alcool et 1 équivalent acide acétique.

La limite de l'éthérification, d'après les expériences de M. Berthelot, correspond à 0,907 d'équivalent d'acide transformé, tandis que, pour le mélange d'un équivalent d'alcool et 5 équivalents d'acide, la limite est atteinte quand 0,966 d'équivalent d'acide a été modifié.

Les variations de résistance du mélange, à la température ordinaire et à 65°, ont été les suivantes.

*Éthérification du mélange formé de 5 équivalents alcool
+ 1 équivalent acide acétique.*

Température ordinaire : K = 0,542.

DURÉE EN HEURES	RÉSISTANCE	$\frac{R_0 - R}{R}$	$\alpha = K \frac{R_0 - R}{R}$
0	0m9,477	0	0
25	0 451	0,0576	0,0312
82	0 415	0,1494	0,0809
123	0 397	0,2015	0,1092
214	0 361	0,3213	0,1741
270	0 341	0,3988	0,2161
352	0 315	0,5143	0,2787
420	0 302	0,5794	0,3140

*Éthérification du mélange formé de 5 équivalents alcool
+ 1 équivalent acide.
Temp. 65° K = 0,542.*

DURÉE EN HEURES	RÉSISTANCE	$\frac{R_0 - R}{R}$	$\alpha = K \frac{R_0 - R}{R}$
0	0,477	0	0
5	0,431	0,1067	0,0580
20	0,347	0,3746	0,2030
45	0,279	0,7097	0,3846
63	0,252	0,8928	0,4839
112	0,212	1,2500	0,6775
145	0,201	1,3731	0,7442

On peut relier les chiffres indiqués par une relation théorique.

Si l'on représente par

$$\frac{dx}{dt} = A_1 (1 - \alpha) (5 - \alpha) - A_2 \alpha^2$$

la vitesse d'éthérification au temps t , α étant la fraction d'un équivalent d'acide transformé, et si l'on tient compte que α atteint la limite pour $\alpha = l = 0,907$, on aura à intégrer l'expression

$$\frac{d\alpha}{0,5373\alpha^2 - 6\alpha + 5} = A_1 dt.$$

On déterminera la constante d'intégration par la condition que, pour $t = 0$, $\alpha = 0$. On aura finalement l'expression

$$(1) \quad \text{Log vulg} \frac{0,0884 (10,259 - \alpha)}{0,907 - \alpha} = A_1 t.$$

Pour l'éthérification à la température ordinaire, la relation (1) est

$$\text{Log vulg } \frac{0,0884 (10,259 - \alpha)}{0,907 - \alpha} = 0,00041 t,$$

t étant donné en heures.

DURÉE EN HEURES	ALTÉRATION CALCULÉE	ALTÉRATION TROUVÉE	DIFFÉRENCE
0	0	0	0,0000
25	0,0242	0,0312	— 0,0070
82	0,0737	0,0809	— 0,0072
123	0,1080	0,1092	— 0,0012
214	0,1789	0,1741	+ 0,0048
270	0,2191	0,2161	+ 0,0030
352	0,2738	0,2787	— 0,0049
420	0,3157	0,3140	+ 0,0017

L'éthérification à 65° est formée par la relation

$$\text{Log vulg } \frac{0,0884 (10,259 - \alpha)}{0,907 - \alpha} = 0,005 t.$$

DURÉE EN HEURES	ALTÉRATION CALCULÉE	ALTÉRATION TROUVÉE	DIFFÉRENCE
0	0	0	0,0000
5	0,0554	0,0578	— 0,0024
20	0,2006	0,2030	— 0,0024
45	0,3871	0,3846	+ 0,0025
63	0,4887	0,4839	+ 0,0048
112	0,6735	0,6765	— 0,0040
145	0,7486	0,7442	+ 0,0044

Vitesse d'éthérification dans le cas où le nombre des équivalents de l'un des corps réagissants est de beaucoup supérieur à l'autre.

Un cas d'éthérification, dont l'étude m'a semblé importante et qui forme la suite naturelle des faits étudiés précédemment, est celui où la masse de l'un des corps réagissants, soit l'acide, soit l'alcool, est très considérable par rapport à la masse de l'autre. L'expérience a été réalisée en effectuant un mélange dans les proportions de 10 équivalents acide acétique pour 1 équivalent d'alcool éthylique. Le liquide a été maintenu à la température ordinaire et à 65°.

Éthérification : 10 équivalents acide + 1 équivalent alcool
Temp. ordinaire K = 0,58

DURÉE EN HEURES	RÉSISTANCE EN MÉGOHMS (15°)	$\frac{R_0 - R}{R}$	$\alpha = 0,58 \frac{R_0 - R}{R}$
0	2 m 851	0	0
24	2 588	0,1016	0,0590
60	2 314	0,2320	0,1345
101	2 128	0,3397	0,1970
160	1 851	0,5402	0,3133
272	1 576	0,8090	0,4692
352	1 454	0,9608	0,5573
410	1 383	1,0614	0,6156

Éthérification : 10 équivalents acide + 1 équivalent alcool.
Temp. 65°. K = 0,58

DURÉE EN HEURES	RÉSISTANCE EN MÉGOHMS (15°)	$\frac{R_0 - R}{R}$	$\alpha = 0,58 \frac{R_0 - R}{R}$
0	2 m 851	0	0
5	2 063	0,3820	0,2215
11	1 652	0,7263	0,4213
20	1 372	1,0779	0,6252
30	1 221	1,3349	0,7740
38	1 159	1,4600	0,8468
55	1 089	1,6179	0,9384
72	1 064	1,6794	0,9740

Si l'on représente la vitesse d'éthérification comme la résultante de 2 vitesses contraires, on aura

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = A_1 (1 - \alpha) (10 - \alpha) - A_2 \alpha^2,$$

α étant la fraction d'un équivalent d'acide altéré.

Comme la limite d'éthérification α est sensiblement l'unité, la relation (1) se réduit à

$$\frac{dx}{dt} = A_1 (1 - \alpha) (10 - \alpha).$$

En outre, la masse de l'acide étant très considérable par rapport à celle de l'alcool, on peut considérer $(10 - \alpha)$ comme constant. On aura donc à intégrer

$$\frac{dx}{dt} = A (1 - \alpha),$$

qui nous conduit à l'expression

$$- \text{Log} (1 - \alpha) = At + c$$

pour $t = 0$, $\alpha = 0$. Donc, finalement,

$$(2) \quad - \text{Log} (1 - \alpha) = At.$$

Si l'on met (2) sous la forme

$$1 - \alpha = e^{-At},$$

cette dernière relation montre que la masse restante d'alcool non modifié varie en raison inverse d'une exponentielle du temps.

Il nous reste à comparer la relation (2) avec les chiffres fournis par l'expérience.

L'éthérification à la température ordinaire est exprimée par la relation

$$\text{Log} \frac{1}{1 - \alpha} = 0,00101 \, t$$

DURÉE EN HEURES	ALTÉRATION CALCULÉE	ALTÉRATION TROUVÉE	DIFFÉRENCE
0	0	0	0,0000
24	0,0543	0,0590	— 0,0047
60	0,1302	0,1345	— 0,0023
101	0,1951	0,1970	— 0,0019
160	0,3141	0,3133	+ 0,0008
272	0,4687	0,4692	— 0,0005
352	0,5589	0,5573	+ 0,0016
410	0,6145	0,6156	— 0,0011

L'éthérification à 65° est donnée par

$$\text{Log} \frac{1}{1 - \alpha} = 0,0215 \, t.$$

DURÉE EN HEURES	ALTÉRATION CALCULÉE	ALTÉRATION TROUVÉE	DIFFÉRENCE
0	0	0	0,0000
5	0,2193	0,2215	— 0,0022
11	0,4198	0,4213	— 0,0015
20	0,6248	0,6252	+ 0,0032
30	0,7735	0,7742	— 0,0007
38	0,8475	0,8468	+ 0,0007
55	0,9343	0,9384	— 0 0041
72	0,9717	0,9740	-- 0,0023

Remarque sur la relation $\text{Log } \frac{1}{1-\alpha} = Bt$.

Si l'on considère l'expression précédente, dans laquelle on remplace les logarithmes vulgaires par les logarithmes népériens, on a

$$\text{Log } (1 - \alpha) = - ct.$$

Remplaçant $\text{Log } (1 - \alpha)$ par son développement en série,

$$\frac{\alpha}{1} + \frac{\alpha^2}{1.2} + \frac{\alpha^3}{1.2.3} + \dots = - ct.$$

Si l'altération α est très petite, ce qui arrive soit pour une température suffisamment basse, soit pour un temps convenable, on aura

$$\alpha = ct,$$

et l'altération, dans ce cas, sera proportionnelle au temps.

Si l'on considère une altération plus prononcée et inférieure, par exemple, à $3/10$ d'équivalent, l'erreur commise, en négligeant les termes de la série, à partir du troisième, serait inférieure à $1/60$ d'altération, et, dans l'intervalle de temps correspondant, la courbe d'altération pourrait être représentée assez exactement par la relation de forme parabolique

$$\alpha + \frac{\alpha^2}{2} - ct = 0.$$

CONCLUSION

Nous allons résumer le travail que nous venons d'exposer.

1°) En appliquant la méthode électrométrique à la mesure des résistances des liquides, je me suis servi d'une disposition expérimentale, appropriée au genre de mesures des grandes résistances que j'avais à effectuer.

2°) En mesurant les résistances électriques de l'acide acétique et de l'alcool amylique, j'ai trouvé que leurs résistances diminuent avec la température. La relation entre les conductibilités et la température est une expression de la forme

$$cl = c_{t_0} [1 + \alpha (t - t_0) + \beta (t - t_0)^2],$$

C_t , C_{t_0} étant des inverses de résistances.

3°) J'ai démontré expérimentalement qu'on peut appliquer la mesure des résistances électriques à l'étude des vitesses des réactions lentes, et spécialement de l'éthérification. L'altération du mélange d'alcool et d'acide acétique, à un moment donné, est exprimée par la relation

$$\alpha = K \frac{R_0 - R}{R},$$

où α est l'altération, R_0 la résistance initiale du mélange, et R la résistance du liquide altéré, à un moment donné.

Dans le cas où l'alcool et l'acide acétique ont le même nombre d'équivalents, l'altération et le temps sont liés, comme l'a montré M. Berthelot, par une relation hyperbolique. Cette courbe est obtenue en partant de l'idée que la vitesse d'éthérification est proportionnelle aux masses des corps qui ne sont pas entrés en combinaison. J'ai vérifié cette relation expérimentalement, et j'ai montré, de plus, que la vitesse d'éthérification peut être considérée comme la somme de deux vitesses contraires ; *a*) celle de la formation de l'éther ; *b*) celle de sa destruction.

4°) J'ai généralisé l'étude des vitesses d'éthérification, en étudiant des mélanges où le nombre des équivalents d'alcool ou d'acide étaient différents. La vitesse d'éthérification, considérée comme la somme de deux vitesses contraires, conduit à des relations logarithmiques entre l'altération du liquide et le temps, relations qui sont vérifiées expérimentalement.

5°) Si le nombre des équivalents de l'un des corps réagissants est de beaucoup supérieur à l'autre, la relation logarithmique entre l'altération et le temps se simplifie, la vitesse de destruction de l'éther formé étant nulle.

Ces expériences ont été faites au Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne.

Qu'il me soit permis, en terminant cet exposé, d'adresser à M. le Professeur Lippmann l'expression de ma vive reconnaissance pour les conseils qu'il m'a donnés et l'accueil bienveillant que j'ai trouvé dans son laboratoire.

Je suis heureux aussi de témoigner à M. Bouty, professeur

à la Faculté des Sciences, ma profonde gratitude pour l'intérêt tout particulier qu'il a bien voulu porter à mes recherches.

Vu et approuve :

Paris, le 16 février 1889.

LE DOYEN,

E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Le 16 février 1889.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Théorie de l'Éthérification ; divers procédés d'éthérification ;
éthers-sels ; éthers-oxydes.

Vu et approuvé :

Paris, le 16 février 1889.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 16 février 1889.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

TOURS. — IMPRIMERIE DESLIS FRÈRES

6, RUE GAMBETTA, 6
